O I P E JC115
FEB 0 9 2004
PATENT & TRADEMARK

Practitioner's Docket No. U 014853-1 **PATENT**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: KEJING **GAO**, et al.
Serial No.: 10/686,029 Group No.: 1755
Filed: October 15, 2003 Examiner.: --
For: A CATALYST COMPONENT FOR ETHYLENE POLYMERIZATION, A PROCESS FOR PREPARING THEREOF AND CATALYST COMPRISING THE SAME

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country:	CHINA
Application Number:	02 1 31464.0
Filing Date:	October 16, 2002

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Date: February 5, 2004

Signature

CLIFFORD J. MASS
(type or print name of person certifying)

OIPE
JC115
FEB 09 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

SIGNATURE OF PRACTITIONER

CLIFFORD J. MASS
(type or print name of practitioner)

Reg. No. 30,086

Tel. No.: (212) 708-1890

Customer No.: 00140

P.O. Address

c/o Ladas & Parry
26 West 61st Street
New York, N.Y. 10023

NOTE: *"The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63."* 37 C.F.R. 1.55(a).

证　　明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申　　请　　日：　2002 10 16

申　　请　　号：　02 1 31464.0

申请类别：　发明

发明创造名称：　用于乙烯聚合的催化剂组分、制备方法以及催化剂

申　　请　　人：　中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

发明人或设计人：高克京；刘东兵；陈伟；吕新平；安京燕；关颖；张隽；赵勤芳

中华人民共和国
国家知识产权局局长　王景川

2003 年 10 月 29 日

权利要求书

1、用于乙烯聚合的催化剂组分，它包含一种无机氧化物载体，在该载体上负载有至少一种烷基金属化合物、至少一种卤化物，至少一种二烃基镁化合物、至少一种能与二烃基镁反应的双官能团化合物，和至少一种钛化合物，其中

（1）烷基金属化合物如通式(Ⅰ) $\mathbf{MeR^1R^2R^3}$ 所示，式中 R^1、R^2、R^3 是相同或不同 C_1～C_{20} 烷基，Me 是元素周期表中IIIA 族元素；

（2）卤化物如通式(Ⅱ) $\mathbf{MX_n}$ 所示，式中 M 是三、四、五主组元素或过渡金属元素，X 是 F,Cl 或 Br，n=3、4 或 5。

（3）双官能团化合物如通式(III) $F\text{-}R^4R^5X_{4-b}$ 所示，式中 F 是羟基、酰基、胺基或酯基中的一种，R^4、R^5 是 C_1～C_{20} 烷基或芳香基，b=1，2 或 3，X 是 F, Cl 或 Br。

2、根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中通式(Ⅱ)化合物中 X 是氯。

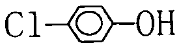
3、根据权利要求 2 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，所述的通式(Ⅱ)化合物选自 $AlCl_3$、BCl_3、$SiCl_4$、$TiCl_4$、CCl_4、$NdCl_2$ 中的一种。

4、根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中通式(III)化合物中的 F 是羟基。

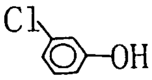
5、根据权利要求 4 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，所述的通式(III)化合物选自

Cl_3CCH_2OH，　Cl_2CHCH_2OH，　$ClCH_2CH_2OH$，　$Cl_3CC(CH_3)_2OH$，

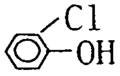
$ClCH_2CH_2CH_2CH_2OH$，



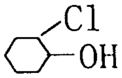
，



，



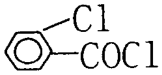
，



中的至少一种。

6、根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中通式(III)化合物中的 F 为酰基。

7、根据权利要求 6 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，所述的通式(III)化合物选自 Cl_3COCl，$Cl_2CHCOCl$，$ClCH_2COCl$，



中的至少一种。

8、根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中二烃基镁化合物如通式（Ⅳ）MgR^6R^7 所示，式中 R^6、R^7 是相同或不同的 C_2～C_{20} 的烃基。

9、根据权利要求 8 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中通式（Ⅳ）化合物中，R^6、R^7 是相同或不同的 C_2～C_{12} 的烷基。

10、根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中钛化合物如通式（Ⅴ）$Ti(OR^8)_{4-m}X_m$，式中 R^8 是 C_1～C_{14} 的脂肪烃基，X 从 F、Cl、Br 或其混合物中选取，m 为 1～4 的整数。

11、根据权利要求 10 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中通式（Ⅴ）化合物为四氯化钛。

12、根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中所述的无机氧化物载体为二氧化硅、氧化铝、氧化硅铝、氧化镁、氧化钛、氧化铬和氧化锆中的至少一种。

13、权利要求 1-12 之一所述的用于乙烯聚合的催化剂组分的制备方法，包括如下步骤：

（1）将无机氧化物载体与通式（Ⅰ）的烷基金属化合物接触反应；

（2）将步骤（1）得到的反应产物与通式(II)的卤化物接触反应；

（3）将步骤（2）得到的反应产物与通式（Ⅲ）的双官能团化合物接触反应；

（4）将步骤（3）得到的反应产物与所述的镁化合物接触反应；

（5）将步骤（4）得到的反应产物与钛化合物接触反应，得到催化剂组分。

14、根据权利要求 12 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分的制备方法，其特征在于，以每摩尔通式(Ⅰ)化合物计，通式(II)化合物控制在 0.1～3.0 摩尔，通式（III）化合物控制在 0.5～5.0 摩尔，二烃基镁化合物控制在 0.1～10 摩尔，钛化合物控制在 0.1～3.0 摩尔。

15、一种用于乙烯聚合或共聚合反应的催化剂，其包含下述组分的反应产物：

（a）权利要求 1-12 之一所述的用于乙烯聚合的催化剂组分；

(b) 至少一种通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物，式中 R 为氢或碳原子数为 1～20 的烃基，X 为卤素，n 为 $1 < n \le 3$ 的数。

16、权利要求 15 所述催化剂组分在乙烯聚合或共聚合反应中的应用。

说明书

用于乙烯聚合的催化剂组分、制备方法以及催化剂

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃特别是乙烯聚合或共聚合的催化剂组分及其催化剂，以及该催化剂组分的制备方法和用途。

技术背景

自 70 年代高效聚乙烯催化剂开发成功后，世界聚乙烯工业发生了巨变。近 20 多年来，伴随乙烯聚合工艺的发展，与聚合工艺相配套的催化剂也取到了长足的进步，其中高效催化剂凭借其优良的聚合性能和成熟的应用技术在聚乙烯催化剂领域中仍旧占有重要的地位。经过多年的探索研究，Mg-Ti 系高效催化剂的制备方法也由共研磨法，悬浮浸渍法发展到了化学反应法。在化学反应法中，许多发明专利涉及采用二烃基镁、氯化剂和过渡金属卤化物等的反应产物为活性组分，负载于无机氧化物球形载上的催化剂，用这类反应物已制备出多种不同类型的催化剂，它们公开在中国专利 CN1158136;CN1299375 和美国专利 US3787384；4148754；4173547；4301029；4508843；4921920 和 5124296 中。在这种类型的 Mg-Ti 催化剂中，近期的发展是在催化剂组合物制备阶段添加给电子体化合物（如脂肪醇类化合物），实验证明，给电子体化合物的引入可以改进催化剂的聚合活性和催化剂的氢调性能。

在中国专利 CN1158136A 中，公开了在催化剂组合物制备的过程中使用具有α－支链的长碳链脂肪醇化合物，该类化合物的引入，提高了催化剂的

聚合活性和氢调性能，尤为突出的特点是在制备低和高分子量的乙烯均聚物和共聚物时，不同的氢气分压条件下，该催化剂都能保持较高的聚合活性，活性平衡性良好。但本发明人发现，这种催化剂粉末带有较大的静电量，在聚合工艺中不得不加入抗静电剂，因此给生产操作带来不便，同时也增加了生产成本。通过反复试验，本发明人认为由于在催化剂制备过程中加入了氯化烷基金属化合物，是造成催化剂粉末抗静电性较大的原因。

本发明人通过反复实验发现，避免使用氯化烷基金属化合物组分，而采用烷基金属化合物和卤化物，并结合一种特殊结构的双官能团化合物，所制备的催化剂解决了粉末静电量过大的问题，而且制备的催化剂组分同样具有优良的氢调和共聚性能，以及高的聚合活性。

发明内容

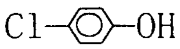
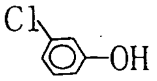
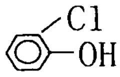
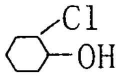
本发明的用于乙烯聚合的催化剂组分，它包含一种无机氧化物载体，在该载体上负载有至少一种烷基金属化合物、至少一种卤化物，至少一种二烃基镁化合物、至少一种能与二烃基镁反应的双官能团化合物，和至少一种钛化合物。

所述的烷基金属化合物如通式(Ⅰ) $\mathbf{MeR^1R^2R^3}$ 所示，式中 R^1 R^2R^3 是 C_1～C_{20} 烷基，Me 是元素周期表中ⅢA 族元素，优选铝元素；其中 R^1、 R^2、R^3 可以是直链，支链或环状烷基。具体的化合物如：三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝和三正己基铝等，优选长碳链的铝化合物，如三正己基铝等。

所述的卤化物如通式(Ⅱ) $\mathbf{MX_n}$ 所示，式中 M 是三、四、五主组元素或过渡金属元素，X 是 F,Cl 或 Br，n=2、3 或 4。具体化合物如：$AlCl_3$、BCl_3、$SiCl_4$、$TiCl_4$、CCl_4、$NdCl_2$ 等

所述的双官能团化合物如通式(III) $\mathbf{F-R^4R^5X_{4-b}}$所示，式中 F 是羟基、酰基、胺基或酯基中的一种，R^4、R^5 是 C_1～C_{20}烷基或芳香基，b=1，2 或 3，X 是 F, Cl 或 Br, 具体化合物如:

Cl_3CCH_2OH,　Cl_2CHCH_2OH,　$ClCH_2CH_2OH$,　$Cl_3CC(CH_3)_2OH$,

$ClCH_2CH_2CH_2CH_2OH$,  ,  ,  , 

Cl_3COCl, $Cl_2CHCOCl$, $ClCH_2COCl$ 等。

所述的二烃基镁化合物如通式（IV）$\mathbf{MgR^6R^7}$ 所示，式中 R^6、R^7 是相同或不同的 C_2～C_{20} 的烃基，反应中使用的烷基镁优选为二丁基镁、丁基乙基镁或丁基辛基镁等。

所述的钛化合物如通式（IV）$Ti(OR^8)_{4-m}X_m$，式中 R^8 是 C_1～C_{14} 的脂肪烃基，X 从 F、Cl、Br 或其混合物中选取，m 为 1～4 的整数。具体可选用四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、三氯化钛中的一种或它们的混合物，优选四氯化钛。钛化合物应是在应用温度下、非极性溶剂中完全可溶的液态化合物。

用于本发明的无机氧化物载体主要用于担载活性组分，可以认为，任何不干扰所需化学转化反应的无机氧化物载体都是适用的。这样的无机氧化物的例子有二氧化硅、氧化铝、氧化硅铝、氧化镁、氧化钛、氧化铬和氧化锆等等，优选二氧化硅。一般来说，无机氧化物载体应以干燥的球形或椭球形的颗粒形态使用。典型的颗粒可具有约 1 微米～约 250 微米，优选约 10 微米～约 100 微米的平均粒径，载体的比表面积为 100-800m^2/g，孔体积为 1-8ml/g。

干燥无机载体可在 100℃～1000℃,优选约 600℃的温度下进行。当无机载体是二氧化硅是，在使用前一般于 200℃或以上，优选 200℃～850℃，最佳 600℃加热干燥处理。

本发明的催化剂组分的制备方法优选包含下列步骤：

（1）将无机氧化物载体与通式（Ⅰ）的烷基金属化合物接触反应；

（2）将步骤（1）得到的反应产物与通式(Ⅱ)的卤化物接触反应；

（3）将步骤（2）得到的反应产物与通式（Ⅲ）的双官能团化合物接触反应；

（4）将步骤（3）得到的反应产物与所述的镁化合物接触反应；

（5）将步骤（4）得到的反应产物与钛化合物接触反应，得到催化剂组分。

在本发明所述的催化剂组份的制备过程中，各组份之间的比例在于，以每摩尔通式(Ⅰ)化合物计，通式(Ⅱ)化合物控制在 0.1～3.0 摩尔，优选 0.5～1.5 摩尔，通式（Ⅲ）化合物控制在 0.5～5.0 摩尔，优选 1.5～3.5 摩尔，通式（Ⅳ）化合物控制在 0.1～10，优选 1.5～5.5 摩尔，通式（Ⅴ）化合物控制在 0.1~3.0,优选 0.5~1.5。

本发明所述的催化剂组分的制备反应，优选在非极性惰性介质中进行。用于形成淤浆的用量可在较宽范围内变化。一般根据实际需要，其用量为约 5ml／g 载体～约 200ml/g 载体。优选的非极性介质是烷烃，例如戊烷、己烷、异戊烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷。在使用前，用于本发明的液体介质最好应被纯化，例如用硅胶或分子筛渗滤，以除去微量水、氧、极性化合物和

其他不利于催化剂活性的物质。

业已发现，较慢的反应过程可得到较好颗粒形态的催化剂组分，因此，优选较低的反应温度。本发明中的反应过程一般在约 5℃～80℃的温度范围下进行,优选为 20℃～60℃。反应时间也可在较宽范围内变化，一般为 0.5～10 小时，在所需反应温度下应使组分之间反应足够长的时间。

需特别指出的是，如果在催化剂制备过程中使用氯化烷基金属化合物，制备的主催化剂粉末带有较多的静电量。本发明使用烷基金属化合物和卤化物制备催化剂，并结合与烷基镁反应的双官能团的使用，可以解决主催化剂粉末静电量过大的问题，而且制备的主催化剂同样具有优良的氢调和共聚性能，以及高的聚合活性。

本发明还涉及一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，它含有上述的本发明催化剂组分与烷基铝化合物的反应产物， 其中所用的烷基铝化合物的通式为 AlR'''_3，R'''为相同或不相同的 C_{1-8} 的烷基，其中一个或两个烷基可以被氯取代，可以选用一种或两种以上的烷基铝混合使用，优选 $AlEt_3$、$Al(iso—Bu)_3$、$Al(n\text{-}C_6H_{13})_3$ 、$Al(n\text{-}C_8H_{17})_3$ 、$AlEt_2Cl$ 等。

本发明涉及的催化剂适用于各种乙烯的均聚合或乙烯与其他α—烯烃的共聚合，其中α—烯烃采用丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、4—甲基戊烯—1 中的一种。

具体实施方式

下面给出的实施例是为了说明本发明，而不是对本发明进行限制。

测试方法：

1、熔融指数是根据 ASTM D1238-99 测定

2、催化剂固体粉末静电的测试方法：

众所周知，固体粉末带有的静电量越大，粉末粘附在容器壁上的量就会越多，通过测试粉末的粘附量基本上能够指示催化剂粉末带有的静电量。

在氮气氛围的干燥箱内，取一个充分干燥的约 80mL 玻璃安培瓶称重，将一定量的催化剂组分粉末装入安培瓶中，将其固定于水平振动器上振动 5 分钟，之后将安培瓶倒置，让催化剂粉末自然流出，称取安培瓶中粘附的粉末量，用粉末的粘附量指示催化剂组分粉末的静电量。

实施例 1：

(1) 取约 12 克球形硅胶（型号 948 ，美国 Grace 公司）在氮气保护下于 600℃活化 4 小时。

(2) 氮气保护下，于带搅拌器的高温干燥后的反应瓶中，依次加入第（1）步得到的热活化硅胶 5.0 克，100 毫升纯化处理后的己烷和 2.0 毫升 $Al(n\text{-}C_6H_{13})_3$的己烷溶液（1.5mmol/ml），在 60℃下反应半小时，滴加 0.6ml 四氯化硅，继续搅拌反应半小时。

(3) 在 60℃向反应器中滴加 1.9 mlCl_3CCH_2OH，恒温搅拌 1 小时后，滴加 10.0ml10.0ml 二丁基镁的庚烷溶液（1M），搅拌反应 2 小时后，滴加 0.6 ml 四氯化钛，在 60℃持续搅拌反应 1 小时。

(4)将反应体系温度升至 70℃，用高纯氮气吹扫干燥，得浅棕色固体流动性粉末。

采用描述的方法测定催化剂固体粉末所带静电的大小，结果见表 1。

催化剂评价：分别在不同的氢气含量下进行乙烯的淤浆聚合以制备不同熔融指数的聚乙烯；2L 不锈钢搅拌釜，1L 己烷，聚和总压：1.03MPa，催化剂用量约 50mg，1ml 三乙基铝的己烷溶液（1M），聚合温度：85℃,聚合时间：1 小时。

制备低熔融指数聚乙烯时，$P_{H_2}/P_{C_2H_4}$=0.28/0.75

制备高熔融指数聚乙烯时，$P_{H_2}/P_{C_2H_4}$=0.60/0.43

聚合结果示于表 1。

实施例 2

除将催化剂制备步骤(2)中的 2.0 毫升 Al（$n\text{-}C_6H_{13}$）$_3$ 的己烷溶液（1.5mmol/ml），调整为 3.0 毫升 $Al(C_2H_5)_3$ 的己烷溶液（1.0mmol/ml）外，其他条件同实施例 1。

催化剂的淤浆聚合评价条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

采用描述的方法测定催化剂固体粉末的静电大小，结果见表 1。

实施例 3

除将催化剂制备步骤(2)中的四氯化硅调整为四氯化钛外，其他条件同实施例 1。

催化剂的淤浆聚合评价条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

采用描述的方法测定催化剂固体粉末的静电大小，结果见表 1。

实施例 4

除将催化剂制备步骤(2)中的 0.6ml 四氯化硅调整为 0.3ml 外，其他条件

同实施例 1。

催化剂的淤浆聚合评价条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

采用描述的方法测定催化剂固体粉末的静电大小，结果见表 1。

对比例 1

（1）向反应瓶中依次加入 200ml 己烷，2.0ml 甲苯，10mmol 的丁基辛基镁溶液(1M)，在反应体系温度低于 40℃情况下，缓慢滴加 2.8ml 的 2-乙基-1-己醇，得到醇镁配合物。

（2）在 25℃向 5.0g 二氧化硅（600℃活化）中加入 100ml 己烷，而后缓慢滴加 5.0ml 二氯一乙基铝的己烷溶液（2M），在 25℃搅拌反应 0.5 小时，升温至 70℃，用高纯氮吹扫干燥。

（3）常温下，向第（2）步的干燥粉末中加入 100ml 纯化过的己烷，在搅拌下加入第（1）步制备的醇镁配合物，升温至 50℃搅拌反应 1.0 小时。

（4）向第（3）步的反应体系中缓慢滴加 0.56ml 的四氯化钛，在 50℃搅拌反应 1.0 小时，而后升温至 70℃，用高纯氮吹扫干燥得固体粉末。

催化剂的淤浆聚合评价条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

采用描述的方法测定催化剂固体粉末的静电大小，结果见表 1.

对比例 2

除将对比例 1 制备步骤(1)中的丁基辛基镁改换成二丁基镁外，其他条件

与对比例 1 相同。

催化剂的淤浆聚合评价条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

采用描述的方法测定催化剂固体粉末的静电大小，结果见表 1。

表 1

催化剂	低氢气分压聚合 (H_2 /$C_2^=$: 0.28/0.75)		高氢气分压聚合 (H_2/ $C_2^=$: 0.60/0.43)		静电量 (粘壁量 g)
	Activity（gPE/g cat）	MI (g/10min)	Activity（gPE/g cat）	MI (g/10min)	
实施例 1	4447	3.68	1750	58.5	0.32
实施例 2	2879	2.22	1260	48.8	0.44
实施例 3	4839	2.18	1686	41.1	0.47
实施例 4	3309	3.56	1100	67.9	0.16
对比例 1	2233	0.99	1035	42.6	1.50
对比例 2	3428	2.35	1432	47.0	1.03

从表 1 实施例与对比例的实验数据可以看出，本发明的催化剂除具有较高的聚合活性和良好的氢调性能外，催化剂粉末带有的静电量明显降低，在乙烯聚合生产操作中可以免除或减少抗静电剂的加入量。